

JP2002079803

Publication Title:

PNEUMATIC TIRE

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide rubber composition of improved heat resistance and suitable for tire side wall reinforcement rubber or tire bead filler rubber and a pneumatic tire using the same.

SOLUTION: A tire is provided with a pair of left and right bead parts, a bead filler and a carcass layer provided in an outside of the bead part in a tire radius direction, a tread part arranged in an outside of the carcass layer in the tire radius direction, a pair of side wall parts provided at left and right of the tread part, and a rubber reinforcement layer provided in the side wall part. At least one of rubber composition constructing the bead filler and rubber composition constructing the rubber reinforcement layer provided in the side wall part includes more than 50 Wt.% of conjugated diene-based polymer in which vinyl bond content exceeds 25% of conjugated diene unit, of which weight average molecular weight (Mw) is 200,000 to 900,000 and of which molecular distribution (Mw/Mn) defined as ratio of weight average molecular weight and number average molecular weight (Mn) is 1 to 4.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-79803

(P2002-79803A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	Z 4 J 0 0 2
	15/06	15/06	B
	17/00	17/00	B
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	B
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号	特願2001-202744(P2001-202744)	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22) 出願日	平成13年7月3日(2001.7.3)	(72) 発明者	寺谷 裕之 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社 ブリヂストン技術センター内
(31) 優先権主張番号	特願2000-200490(P2000-200490)	(72) 発明者	元房 真一 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社 ブリヂストン技術センター内
(32) 優先日	平成12年7月3日(2000.7.3)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	F ターム (参考)	4J002 AC012 AC031 AC032 AC062 AC072 AC081 AC082 AC092 BB182 FD14 GN01

(54) 【発明の名称】 空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性が改良され、タイヤ用サイドウォール部補強ゴムやタイヤ用ビードフィラーゴムとして好適なゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤを提供すること。

【解決手段】 左右一対のビード部と、該ビード部のタイヤ半径方向外側に配設されたビードフィラーとカーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、このサイドウォール部に配設されたゴム補強層とを具備してなり、上記ビードフィラーを構成するゴム組成物及びサイドウォール部に配設されたゴム補強層を構成するゴム組成物の少なくとも一方は、共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が25%以上、重量平均分子量 (Mw) が20万~90万であり、かつ重量平均分子量と数平均分子量 (Mn) の比で表される分子量分布 (Mw/Mn) が1~4である共役ジエン系重合体をゴム成分中に50重量%以上含むことを特徴とする空気入りタイヤである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 左右一対のビード部と、該ビード部のタイヤ半径方向外側に配設されたビードフィラーとを具備してなり、前記ビードフィラーを構成するゴム組成物は、共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が25%以上、重量平均分子量(Mw)が20万~90万であり、かつ重量平均分子量と数平均分子量(Mn)の比で表される分子量分布(Mw/Mn)が1~4である共役ジエン重合体をゴム成分中に50重量%以上含むことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項2】 カーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、このサイドウォール部に配設されたゴム補強層とを具備してなり、前記サイドウォール部に配設されたゴム補強層を構成するゴム組成物は、共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が25%以上、重量平均分子量(Mw)が20万~90万であり、かつ重量平均分子量と数平均分子量(Mn)の比で表される分子量分布(Mw/Mn)が1~4である共役ジエン系重合体をゴム成分中に50重量%以上を含むことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項3】 左右一対のビード部と、該ビード部のタイヤ半径方向外側に配設されたビードフィラーとカーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、このサイドウォール部に配設されたゴム補強層とを具備してなり、前記ビードフィラーを構成するゴム組成物及びサイドウォール部に配設されたゴム補強層を構成するゴム組成物は共に、共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が25%以上、重量平均分子量(Mw)が20万~90万であり、かつ重量平均分子量と数平均分子量(Mn)の比で表される分子量分布(Mw/Mn)が1~4である共役ジエン系重合体をゴム成分中に50重量%以上含むことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項4】 共役ジエン系重合体の重量平均分子量(Mw)が、30万~80万であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項5】 共役ジエン系重合体の重量平均分子量(Mw)が、30万~70万であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項6】 ビニル結合量が、30%以上であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項7】 ゴム成分が、前記共役ジエン系重合体を60重量%以上含むことを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項8】 ゴム成分が、分子中にスズ原子及び/又は窒素原子を含む共役ジエン系重合体を含有することを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の空気入

りタイヤ。

【請求項9】 前記共役ジエン系重合体が、共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が25%以上、重量平均分子量(Mw)が20万~90万、重量平均分子量と数平均分子量(Mn)の比で表される分子量分布(Mw/Mn)が1~4であり、かつ分子中にスズ原子及び/又は窒素原子を含む共役ジエン系重合体を含有することを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項10】 分子中にスズ原子及び/又は窒素原子を含む共役ジエン系重合体の含有量が、共役ジエン系重合体総量の40重量%以上であることを特徴とする請求項1ないし9のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項11】 ゴム成分が、分岐構造を有する共役ジエン系重合体を含むことを特徴とする請求項1ないし10のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項12】 前記共役ジエン系重合体が、共役ジエン単独重合体及び/又は共役ジエン-芳香族ビニル共重合体であることを特徴とする請求項1ないし11のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項13】 前記共役ジエン系重合体が、ポリブタジエンであることを特徴とする請求項1ないし12のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、空気入りタイヤに関するものであり、さらに詳しくは、特定の共役ジエン系重合体含有ゴム組成物を、ビードフィラー及びサイドウォール部に配設されたゴム補強層(以下、サイド補強層ということがある)の少なくとも一方に用いてなる空気入りタイヤ、特にランフラット耐久性が改良された空気入りタイヤに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、タイヤにおいて、サイドウォール部の剛性を向上させるために、ゴム組成物単体、あるいはゴム組成物と繊維などとの複合体によるサイド補強層が配設されている。しかしながら、これらに用いられているゴム組成物においては、特に、タイヤのバンクなどによりタイヤの内部圧力(以下、内圧と称す。)が低下した状態で走行する、いわゆるランフラット走行時のように、温度が200℃以上になると、加硫などによって形成された架橋部や、ゴム成分を構成するポリマー自体が切断される傾向がある。このため、ゴム組成物の弾性率が低下することにより、タイヤのたわみが増加して発熱が進み、サイド補強層の破壊限界が低下し、その結果、タイヤは比較的早期に故障に至るという問題があった。

【0003】このような故障に至る過程をできるだけ遅くする手段の一つとして、配合する材料を変えることにより使用するゴム組成物の弾性率をできるだけ大きく

し、或いはその損失正接 ($\tan \delta$) をできるだけ小さく設定して、ゴム組成物自体の発熱を抑制する方法が知られているが、従来の配合面からのアプローチには限界があり、ランフラット走行において、一定以上の耐久距離を確保するには、サイド補強層及びビードフィラーを増量するしかなく、その結果、通常走行時において、乗心地の悪化や騒音レベルの悪化、重量の増加などから好ましくない事態を招来しているのが実状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、ビードフィラーやサイドウォール部補強層に用いられるゴム成分を工夫することにより、通常走行時における良好な乗心地などのタイヤ性能は少なくとも維持したままで、特にランフラット耐久性に優れる空気入りタイヤを提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定共役ジエン系重合体を含むゴム組成物を、ビードフィラー及びサイド補強層の少なくとも一方に用いてなる空気入りタイヤは、特にランフラット走行において耐久性が著しく向上することを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、左右一対のビード部と、該ビード部のタイヤ半径方向外側に配設されたビードフィラーとを具備してなり、前記ビードフィラーを構成するゴム組成物は、共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が25%以上、重量平均分子量(Mw)が20万~90万であり、かつ重量平均分子量と数平均分子量(Mn)の比で表される分子量分布(Mw/Mn)が1~4である共役ジエン系重合体をゴム成分中に50重量%以上含むことを特徴とする空気入りタイヤを提供するものである。

【0006】また本発明は、カーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、このサイドウォール部に配設されたゴム補強層とを具備してなり、前記サイドウォール部に配設されたゴム補強層を構成するゴム組成物は、共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が25%以上、重量平均分子量(Mw)が20万~90万であり、かつ重量平均分子量と数平均分子量(Mn)の比で表される分子量分布(Mw/Mn)が1~4である共役ジエン系重合体をゴム成分中に50重量%以上を含むことを特徴とする空気入りタイヤを提供するものである。さらに本発明は、左右一対のビード部と、該ビード部のタイヤ半径方向外側に配設されたビードフィラーとカーカス層と、該カーカス層のタイヤ半径方向外側に配置されたトレッド部と、該トレッド部の左右に配置された一対のサイドウォール部と、このサイドウォール部に配設されたゴム補強層とを具備してなり、前記ビードフィラーを構成するゴム組成物及び

サイドウォール部に配設されたゴム補強層を構成するゴム組成物は共に、共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が25%以上、重量平均分子量(Mw)が20万~90万であり、かつ重量平均分子量と数平均分子量(Mn)の比で表される分子量分布(Mw/Mn)が1~4である共役ジエン系重合体をゴム成分中に50重量%以上含むことを特徴とする空気入りタイヤを提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明において、共役ジエンユニットにおけるビニル結合量、重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)が上記特定範囲に限定された共役ジエン系重合体を50重量%以上含むゴム組成物をビードフィラー及びサイド補強層の少なくとも一方に用いたタイヤでは、該ゴム組成物の温度上昇による弾性率の低下を抑制する効果が著しいので、ランフラット走行によるタイヤのたわみの増加は抑制されるのでランフラット耐久性を向上させることができる。本発明において、共役ジエンユニットにおけるビニル結合量は、前記重合体のジエン結合部の25%以上であることが必要である。ビニル結合量が25%未満では、150℃以上の高温下での硫黄架橋切断に伴う弾性率低下が支配的となるために、温度上昇による弾性率低下の抑制効果が十分に期待できない。この点から、ビニル結合量は30%以上が好ましく、さらに35%以上が好ましい。特に40~60%であることが好ましい。また、前記重合体の重量平均分子量(Mw)は20万~90万であることが必要である。20万未満ではゴム組成物の引張り特性、転がり抵抗性が劣り、90万を超えると加工性が劣る傾向がある。この点から、Mwは30万~80万が好ましく、特に30万~70万が好ましい。

【0008】さらに、前記重合体の分子量分布(Mw/Mn)については1~4であることが必要である。4を超えると発熱性の低下、及び150℃以上の温度領域での弾性率維持が困難となる傾向がある。本発明における共役ジエン系重合体は、共役ジエン単重合体及び/又は共役ジエン-芳香族ビニル共重合体であることが好ましく、また後述する如く、これらの変性重合体も含まれる。ここで、共役ジエン単量体としては、例えば1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられ、中でも1,3-ブタジエンが好ましい。また、共役ジエン単量体との共重合に用いられる芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、4-シクロヘキシルスチレン、2,2,6-トリルスチレンなどが挙げられ、中でもスチレンが好ましい。

【0009】上記共役ジエン系重合体は種々の方法で製造することができ、重合方式としては、バッチ重合方式または連続重合方式のいずれでもよい。好ましい製造方

法を挙げれば次のようなものである。すなわち、共役ジエンを含む単量体を不活性溶媒、好ましくは炭化水素溶媒中で、有機金属などの開始剤、好ましくは有機リチウム化合物開始剤の存在下で重合して得られる。上記炭化水素溶媒としては特に制限はないが、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどが上げられ、好ましい溶媒は、シクロヘキサン及びn-ヘキサンである。これらの炭化水素溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上混合してもよい。前記開始剤として用いられる有機リチウムとしては、少なくとも1個のリチウム原子が結合されかつ炭素数2〜20の炭化水素リチウム化合物が好ましく、例えば、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、tert-オクチルリチウム、フェニルリチウムなどであり、好ましいものはn-ブチルリチウムである。これらの有機リチウム開始剤は、単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。共役ジエンユニットにおけるビニル結合量は、ジテトラヒドロフリルプロパン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシベンゼン、ジメトキシエタン、エチレングリコールジブチルエーテル、トリエチルアミン、ピリジン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタンなどのエーテルおよび第3級アミン化合物を重合系に適量添加することにより、適宜変えることができる。

【0010】さらに、本発明において用いられる前記の共役ジエン系重合体としては、分子中にスズ原子及び／又は窒素原子を含む変性重合体を用いることができる。この分子鎖中にスズ原子や窒素原子などを導入した変性重合体は、温度上昇による弾性率の低下を抑制すると共に、カーボンブラック配合ゴム組成物における低発熱性を改良することもできるので好ましく、特に多官能変性剤を用いることにより得られる分岐構造を有するものが好ましい。上記の変性重合体は公知の方法により製造され、通常、有機リチウム開始剤によって重合を開始させ、リチウム活性末端を有する重合体の溶液に各種変性剤を添加することによって得られる（特公平6-89183号公報、特開平11-29659号公報など）。例えば、スズ原子は、四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、ジオクチルスズジクロリド、ジブチルスズジクロリド、塩化トリフェニルスズなどのスズ化合物によって導入し、窒素原子は、ジイソシアナートジフェニルメタンなどのイソシアネート系化合物、4-（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンなどのアミノベンゾフェノン化合物、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドンなどの窒素含有化合物によって導入することとなる。

【0011】また、例えばジエチルアミンのような2級アミノ化合物或いはヘキサメチレンイミンのようなイミン化合物と有機リチウム化合物とから得られるリチウム

アミド開始剤を用いて重合させることにより、変性重合体を得ることもできる。本発明における共役ジエン系重合体は、共役ジエンユニットにおけるビニル結合量が25%以上、重量平均分子量（Mw）が20万〜90万、重量平均分子量と数平均分子量（Mn）の比で表される分子量分布（Mw/Mn）が1〜4であり、かつ分子中にスズ原子及び／又は窒素原子を含む共役ジエン系重合体であることが好ましい。また、本発明において、前記共役ジエン系重合体としてはポリブタジエン及びスチレン-ブタジエン共重合体ゴム、中でもポリブタジエンが好ましく、特にこれらの上記変性重合体が好ましい。

【0012】本発明の空気入りタイヤにおいて、ビードフィラー又はサイドウォール部のゴム補強層のゴム成分としての上記変性重合体は、共役ジエン系重合体総量の40重量%以上含まれていることが好ましい。本発明におけるゴム組成物は、ゴム成分中に前述した重合体を50重量%以上含むことが必要である。50重量%未満では、温度上昇によるゴム弾性率の低下が抑制できないことがある。この点から、前記重合体は60重量%以上、さらに80重量%以上含まれることが好ましい。本発明のゴム組成物において、前記重合体と混合され得る他のゴム成分は特に限定されるものではないが、例えば天然ゴム、ポリイソプレン合成ゴム（IR）；シス-1, 4-ポリブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）、ブチルゴム（IIR）などが挙げられる。これらのゴムは二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0013】本発明における前記共役ジエン系重合体を含むゴム組成物には、前記の各成分の他に、通常ゴム業界で用いられる硫黄、過酸化物などの加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、軟化剤、補強用充填材、無機充填材などの各種配合剤を、適宜含有させることができる。また、本発明のゴム組成物は、さらに、各種材質の粒子、繊維、布などとの複合体としてもよい。本発明の空気入りタイヤは、ビードフィラー及びサイドウォール部に配設されたゴム補強層の少なくとも一方に前記ゴム組成物を適用し、常法により製造することができる。

【0014】次に、本発明の空気入りタイヤについて、添付図面に従って説明する。図1は、本発明の空気入りタイヤの一例の左半の部分断面図であって、該空気入りタイヤ1は、左右一対のリング状のビード部4と、該ビード部4のタイヤ半径方向外側に配設されたビードフィラー5と、並列された複数のコードが被覆ゴム中に埋設されてなるブライ少くとも1枚からなるカーカス層2と、該カーカス層2のタイヤ半径方向外側に配置されたベルト層3と、該ベルト層3のタイヤ半径方向外側に配設されたトレッド部8と、該トレッド部8の左右に配置された一対のサイドウォール部6と、このサイドウォール部6に配設されたゴム補強層7を具備している。

【0015】カーカス層2は折り返しカーカスプライ2a及びダウンカーカスプライ2bを有し、折り返しカーカスプライ2aの両端部は、ビード部4の周りに折り返され、折り返し端部を形成している。ビードフィラー5は、折り返しカーカスプライ2aとその折り返し端部との間に位置しており、また、ダウンカーカスプライ2bは、サイドウォール部6と折り返しカーカスプライ2aの折り返し端部との間に配置されている。ゴム補強層7は、折り返しカーカスプライ2aのサイドウォール部の内側外周方向面に配置されている。サイドウォール部6を補強するこのゴム補強層7のゴムは有機繊維や無機粒子などとの複合体であってもよく、また、その断面形状はサイド補強の機能を有するものであれば特に限定されない。

【0016】本発明の空気入りタイヤにおいては、上記のビードフィラー5及びゴム補強層7の少なくとも一方が、前述の共役ジエン系重合体を含むゴム組成物を用いて形成されている。本発明の空気入りタイヤは、通常走行時において、弾性率の増加による乗心地性、騒音レベルの悪化は実質的に起こらない。また、タイヤのパンクなどによる大きな変形により、前記ゴム組成物の温度が170℃以上になっても弾性率の低下が抑えられるため、高温下での発熱が抑制される。したがって、このゴム組成物をビード部やサイドウォール部のゴム補強層に用いた本発明の空気入りタイヤは、特にランフラット走行において、耐久性が大幅に向上し、その走行距離を著しく伸ばすことができる。

【0017】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各種測定は下記の方法に従い求めた。

(1) 重合体のマイクロ構造

共役ジエンユニットにおけるビニル結合(1, 2-結合)量は、赤外法(モレロ法)によって求めた。

(2) 動的貯蔵弾性率(E')などの特性

ゴム組成物を160℃、12分間の条件で加硫して得られた厚さ2mmのスラブシートから、幅5mm、長さ40mmのシートを切り出し、試料とした。この試料について、上島製作所(株)製スペクトロメータを用い、チャック間距離10mm、初期歪み200マイクロメートル(ミクロン)、動的歪み1%、周波数52Hz、測定開始温度25℃、昇温速度3℃/分、測定終了温度250℃の測定条件で、動的貯蔵弾性率を測定した。また、50℃の動的貯蔵弾性率に対する200~250℃の領域における動的貯蔵弾性率の最小値の比を指数で表示した。この指数が大きいほど高温化による動的貯蔵弾性率の低下が少ないことを示す。

【0018】(3) 乗心地性

各試作タイヤを乗用車に装着し、専門のドライバー2名

により乗心地性のフィーリングテストを行い、1~10の評点をつけその平均値を求めた。その値が大きいほど乗心地性は良好である。

(4) ランフラット耐久性

各試作タイヤを常圧でリム組みし、内圧200kPaを封入してから38℃の室温中に24時間放置後、バルブのコアを抜き内圧を大気圧として、荷重5.4kN(550kg)、速度89km/h、室温38℃の条件でドラム走行テストを行った。この際の故障発生までの走行距離をランフラット耐久性とし、実施例1~21については比較例1を100とした指数で表わし、実施例22~23については比較例2を100とした指数で表わし、実施例24~27については比較例3を100とした指数で表わし、実施例28~31、及び比較例4, 5については比較例6を100とした指数で表わした。指数が大きいほど、ランフラット耐久性は良好である。

(5) 転がり抵抗

転がり抵抗は、惰行法にて測定したものであり、タイヤ内圧は1.7kg/cm²、荷重はJIS100%荷重、惰行開始速度100km/hの条件で行ない、実施例1~21については比較例1をコントロールとし、実施例22~23については比較例2をコントロールとし、実施例24~27については比較例3をコントロールとし、実施例28~31、及び比較例4, 5については比較例6をコントロールとし、それぞれのコントロールを100とした指数で表わした。指数が小さいほど、転がり抵抗は小さい。

【0019】製造例1~18(BR系重合体A, B, I~X)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき8リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン3kg、ブタジエン単量体500g、0.225mmolのジテトラヒドロフリルプロパン(DTHFP)を注入し、4.5mmolのn-ブチルリチウム(BuLi)を加えた後、40℃の開始温度で1時間重合を行った。重合は、昇温条件下で行い最終温度が75℃を超えないようにジャケット温度を調整した。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。

【0020】この重合系に、変性剤としてSnCl₄の1Mシクロヘキサン溶液を0.11ミリリットル加えた後、30分間変性反応を行った。この後重合系に2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5%溶液0.5ミリリットルを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体を乾燥して重量体Aを得た。また、BuLi及びDTHFPの量と変性剤の種類及び量を第1表に示すものに代えた以外は、上記と同様にして重合体B, I~Xを得た。得られた変性ポリブタジエン重合体A, B, I~Xについてマイクロ構造(ビニル結合量)、分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/M

n)を測定した。その結果を第1表に示す。

【0021】製造例19～21 (BR系重合体Y, Z, AA)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき8リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン3kg、ブタジエン単量体500g、1.6mmolのジテトラヒドロフリルプロパン (DTHFP) を注入し、4mmolのn-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、これに4.2mmolのヘキサメチレンイミン (HMI) をすばやく加え、40℃の開始温度で1時間重合を行った。重合は、昇温条件下で行い最終温度が75℃を超えないようにジャケット温度を調整した。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。この重合系

に、変性剤としてSnCl₄の1Mシクロヘキサン溶液を0.11ミリリットル加えた後、30分間変性反応を行った。この後重合系に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) のイソプロパノール5%溶液0.5ミリリットルを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体を乾燥して重量体Yを得た。また、BuLi及びDTHFPの量と変性剤の種類及び量を第1表に示すものに代えた以外は、上記と同様にして重合体Z, AAを得た。得られた変性ポリブタジエン重合体Y, Z, AAについてマイクロ構造 (ビニル量)、分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw/Mn) を測定した。その結果を第1表に示す。

【0022】

【表1】

第1表-1

製造例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
BR系重合体	A	B	I	J	K	L	M	N	O	P
n-BuLi量 (mmol)	4.5	3	4	4	4	4	5	4	4	4
DTHFPの量 (mmol)	0.225	0.18	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
末端変性剤種	TTC	TTC	TTC	TBTC	DOTDC	DBTDC	TEOSDI	DMABP	DMABA	DMABB
末端変性剤量 (mmol)	0.11	0.11	0.8	3.2	1.6	1.6	3.2	3.2	3.2	3.2
変性開始剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
分子量	Mw (万)	20.0	40.0	65.0	23.0	38.0	37.0	29.0	23.0	23.0
	Mw/Mn	1.1	1.2	1.8	1.1	1.3	1.3	1.1	1.1	1.1
マイクロ構造	ビニル結合量%	25	25	50	50	51	49	48	48	52

第1表-2

製造例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
BR系重合体	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA
n-BuLi量 (mmol)	4	4	5.5	5.5	4	4	4	4	4	4	5.5
DTHFPの量 (mmol)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	0.8	0.4	1.6	1.6	1.6
末端変性剤種	DMI	NMP	S340	c-MDI	TTC/DMI	TTC/TBTC	TTC	TTC	TTC	TTC	c-MDI
末端変性剤量 (mmol)	3.2	3.2	4.1	3	0.4/1.6	0.4/1.6	0.8	0.8	0.11	0.8	0.8
変性開始剤	-	-	-	-	-	-	-	-	LHMI	LHMI	LHMI
分子量	Mw (万)	25.0	25.0	28.0	36.0	42.0	38.0	63.0	64.0	23.5	60.0
	Mw/Mn	1.1	1.1	1.3	1.4	1.3	1.2	1.7	1.8	1.1	1.9
マイクロ構造	ビニル結合量%	51	49	52	51	50	48	41	30	52	51

【0023】(注)

1) Mw: 重量平均分子量

Mw/Mn: 分子量分布

2) 変性剤

TTC: 四塩化スズ (SnCl₄)

TBTC: トリブチルスズ (Bu₃SnCl)

DOTDC: ジオクチルスズジクロリド (Oct₂SnCl₂)

DBTDC: ジブチルスズジクロリド (Bu₂SnCl₂)

TEOSDI: N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール

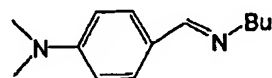
DMABP: 4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン

DMABA: 4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン

DMABB: 4-ジメチルアミノベンジリデンブチルアミ

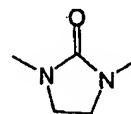
ン

【化1】



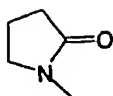
DMI: ジメチルイミダゾリジノン

【化2】

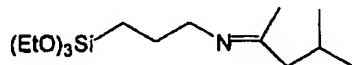


NMP: N-メチルピロリドン

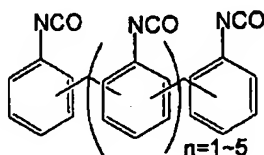
【化3】



S340: N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル-1-プロパンアミン
【化4】



c-MDI: クロードMDI/日本ポリウレタン製、M
R400
【化5】



3) 変性開始剤

LHMI: n-ブチルリチウム (n-BuLi) とヘキサメチレンイミン (HMI) との反応物

【0024】製造例22~27 (BR系重合体C~H)
乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき8リ

第2表

製造例	22	23	24	25	26	27
BR系重合体	C	D	R	F	G	H
n-BuLi量 (mmol/min)	0.3	0.15	0.2	0.2	0.2	0.2
DTHFPの量 (mmol/mln)	0.03	0.02	0.03	0.04	0.06	0.15
分子量						
Mw (万)	35.0	78.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Mw/Mn	3.8	3.7	2.1	1.9	2.1	2.1
マイクロ構造						
ビニル結合量%	25	25	30	35	40	50

(注)

Mw: 重量平均分子量

Mw/Mn: 分子量分布

【0026】製造例28~31 (SBR系重合体BA~BD)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき8リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン3kg、ブタジエン単量体475g、スチレン25g、2.5mmolのジテトラヒドロフリルプロパン (DTHFP) を注入した。これに5.5mmolのn-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、40℃の開始温度で1時間重合を行った。重合は、昇温条件下で行い最終温度が75℃を超えないようにジャケット温度を調整した。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。この重合系にさらにc-MDIの1Mシクロヘキサン溶液を5ミリリットル加えた後、30分間変性反応を行った。この後重合系に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) のイソプロパノール5%溶液0.5ミリリットルを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体を乾燥して重合体BAを得た。また、上記重合体BAの

ットルの耐圧反応装置に、連続的に乾燥されたブタジエンの15mol%シクロヘキサン溶液を毎分200gの速度で導入した。また同じポートより、シクロヘキサン溶液 (1mol/リットル) としてのジテトラヒドロフリルプロパン (DTHFP) を0.03mmol/minと、n-ヘキサン溶液 (4.5mmol/リットル) としてのn-ブチルリチウム (BuLi) を0.3mmol/minの速度で連続的に導入した。重合系は、常に80℃に保ち、連続的にリアクター上部より生成したポリマーを取り出し、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) のイソプロパノール5%溶液中に投入して重合体を得た。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。さらに得られた重合体の固形物を乾燥し、ゴム状重合体Cを得た。また、BuLi及びDTHFPの導入速度 (mmol/min) を第2表に示すものに代えた以外は、上記と同様にして重合体D~Hを得た。得られたポリブタジエン重合体C~Hについてマイクロ構造 (ビニル結合量)、分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw/Mn) を測定した。その結果を第2表に示す。

【0025】

【表2】

製造法において、ブタジエン及びスチレンの量を第3表に示すものに代えたこと以外は、上記と同様にして重合体BBを得た。さらに、上記重合体BA、BBの製造法において、それぞれ変性剤としてのc-MDIを加えなかったこと以外は、上記と同様にして重合体BC、BDを得た。得られた変性又は未変性のスチレン-ブタジエン重合体BA~BDについてマイクロ構造 (ビニル結合量)、分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw/Mn) を測定した。その結果を第3表に示す。

【0027】製造例32~33 (SBR系重合体BE, BF)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケットつき8リットルの耐圧反応装置に、シクロヘキサン3kg、ブタジエン単量体475g、スチレン25g、0.2mmolのジテトラヒドロフリルプロパン (DTHFP) 及びカリウムターシャリアミレートのシクロヘキサン溶液0.2mmolを注入した。これに4.5mmolのn-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、40℃の開始温度で1時間重合を行った。重合は、昇温条件下で行い最終温度が75℃を超えないようにジャケット温度を調整した。重合系は重合開始から終了まで、全く沈澱

は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。この重合系に、イソプロパノールを加えて反応を停止させ、常法に従い重合体の固形物を乾燥して重合体BEを得た。また、上記重合体BEの製造法において、ブタジエン及びスチレンの量を第3表に示すものに代えたこと以外は、上記と同様にして重合体BF

を得た。得られた重合体BE、BFについてマイクロ構造（ビニル結合量）、分子量（Mw）及び分子量分布（Mw/Mn）を測定した。その結果を第3表に示す。

【0028】

【表3】

第3表

製造例	28	29	30	31	32	33
SBR系重合体	BA	BB	BC	BD	BE	BF
スチレン量(g)	25	100	25	100	25	100
ブタジエン量(g)	475	400	475	400	475	400
n-BuLi量(mmol)	5.5	5.5	4.5	4.5	4.5	4.5
DTHFPの量(mmol)	2.5	2.5	2.5	2.5	0.2	0.2
末端変性剤種	c-MDI	c-MDI	-	-	-	-
末端変性剤量(mmol)	5	5	-	-	-	-
分子量						
Mw(万)	37.0	37.0	24.0	34.0	23.0	23.0
Mw/Mn	1.3	1.3	1.0	1.0	1.1	1.1
マイクロ構造						
ビニル結合量%	54	54	55	53	18	18

(注)

1) Mw: 重量平均分子量

Mw/Mn: 分子量分布

2) 変性剤

c-MDI: クルードMDI/日本ポリウレタン製、MR400

【0029】実施例1~21及び比較例1

第4表に示す種類と量からなるゴム成分100重量部に対し、カーボンブラックGPF〔商標; #NPG, 旭カーボン(株)製〕60.0重量部、軟化剤「ダイアナプロセスオイル NP-24」〔商標、出光興産(株)製〕3.0重量部、亜鉛華3号〔商標、三井金属鉱業(株)製〕5.0重量部、ステアリン酸「LUNAC RCビーズ」〔商標、花王(株)製〕1.0重量部、老化防止剤「ノクラック6C」〔商標、大内新興化学工業

(株)製、N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン〕2.0重量部、加硫促進剤「ノクセラ-NS」〔商標、大内新興化学工業(株)製、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド〕2.5重量部、及び硫黄「MUCRON-OT」〔商標、四国化成(株)製〕3.0重量部を配合して、ゴム組成物を調製した。上記ゴム組成物を、サイドウォール部補強層に用いて、サイズ225/55R17の乗用車用ラジアルタイヤを常法に従って製造し、そのタイヤについて乗心地性、ランフラット耐久性及び転がり抵抗を評価した。なお、サイドウォール部補強層の最大厚みを補強ゴムゲージとして第4表中に記載した。結果を第4表に示す。

【0030】

【表4】

第4表-1

(バッチ重合BRの実施例)	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ゴム成分	天然ゴム(部数)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	ブタジエンゴムBR01(部数)	80.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	製造例のBR重合体種類	-	A	B	I	J	K	L	M	N
	重合体(部数)	0.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
物性	50℃動的貯蔵弾性率に対する200~250℃での動的貯蔵弾性率の最小値の比(指数)	70	82	80	125	121	123	122	125	126
	動的貯蔵弾性率(50℃)	10.2	8.0	8.6	5.1	5.2	5.4	5.6	5.5	5.5
	補強ゴムゲージ(mm)	11	10	10	8	8	8	8	8	8
タイヤ	乗心地性	5.0	8.5	5+	6.5+	6.5+	6.5	6.5	6.5	6.5
	ランフラット耐久性(指数)	100	108	113	123	128	127	126	122	123
	転がり抵抗(指数)	100.0	98.5	98.5	94.5	93.0	94.0	94.5	99.5	94.0

第4表-2

(バッチ重合BRの実施例)	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ゴム成分	天然ゴム(部数)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	ブタジエンゴムBR01(部数)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	製造例のBR重合体種類	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y
	重合体(部数)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
物性	50℃動的貯蔵弾性率に対する200~250℃での動的貯蔵弾性率の最小値の比(指数)	125	124	125	122	125	123	116	103	124
	動的貯蔵弾性率(50℃)	5.5	5.5	5.6	5.4	5.3	5.1	5.4	5.6	5.4
	補強ゴムゲージ(mm)	8	8	8	8	8	8	8	8	8
タイヤ	乗心地性	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5+	6.5+	6.5	6.5
	ランフラット耐久性(指数)	125	125	122	121	124	121	125	122	122
	転がり抵抗(指数)	93.0	95.0	94.5	94.0	93.5	93.5	94.0	94.0	95.5

(注)

ブタジエンゴムBR01: シス-1, 4-ポリブタジエ

ン(ジェイエスアール(株)製、商標「BR01」)

【0031】実施例22～27及び比較例2, 3

実施例1において、第5表に示す種類と量からなるゴム成分、及び硫黄6.0重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を調製した。このゴム組成物を、サイドウォール部補強層に用いて、実施例1と同

様にしてタイヤを製造し、そのタイヤについて乗心地性、ランフラット耐久性及び転がり抵抗を評価した。結果を第5表に示す。

【0032】

【表5】

第5表								
(比較例SBRの実施例)	比較例2	実施例22	実施例23	比較例3	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27
ゴム成分	天然ゴム(割合)	50.0	50.0	50.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	ブタジエンゴムBR01(割合)	50.0	—	—	80.0	—	—	—
	重合例のSBR重合体(割合)	—	C	D	—	E	F	G
	重合体(割合)	0.0	50.0	50.0	0.0	80.0	80.0	80.0
物性	50℃動的貯蔵弾性率に対する200～250℃での動的貯蔵弾性率の最小値の比(指数)	73	83	81	81	102	108	114
	動的貯蔵弾性率(50℃)	9.3	7.7	8.5	7.4	6.6	6.8	6.8
タイヤ	補強ゴムゲージ(mm)	9	10	10	9	8	8	8
	乗心地性	5.5	5.5	5+	6.0	6.5	6.5	6.5
	ランフラット耐久性(指数)	100	109	114	63	110	114	118
	転がり抵抗(指数)	100.0	99.0	100.0	100.0	98.0	99.0	100.0

(注)

ブタジエンゴムBR01：前出

【0033】実施例28～31及び比較例4～6

第6表に示す種類と量とからなるゴム組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を調整した。このゴム組成物を、サイドウォール部補強層及びビ

ードフィラーに用いて、実施例1と同様のタイヤを製造し、そのタイヤについて実施例1と同様の評価を行なった。結果を第6表に示す。

【0034】

【表6】

第6表								
(バッチ重合SBRの実施例)	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
ゴム成分	天然ゴム(割合)	20	20	20	20	20	20	20
	ブタジエンゴムBR01(割合)	—	—	—	—	—	—	80
	重合例のSBR重合体(割合)	BA	BB	BC	BD	BE	BF	—
	重合体(割合)	80	80	80	80	80	80	—
物性	50℃動的貯蔵弾性率に対する200～250℃での動的貯蔵弾性率の最小値の比(指数)	127	125	126	125	72	74	70
	動的貯蔵弾性率(50℃)	6.1	6.5	5.4	5.4	5.5	5.5	10.2
タイヤ	適用部材	サイド補強ゴム	サイド補強ゴム	サイド補強ゴム	サイド補強ゴム	サイド補強ゴム	サイド補強ゴム	サイド補強ゴム
	ビードフィラー	ビードフィラー	ビードフィラー	ビードフィラー	ビードフィラー	ビードフィラー	ビードフィラー	ビードフィラー
	補強ゴムゲージ(mm)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	11.0
	ビードフィラー高さ(mm)	40	40	40	40	40	40	40
	乗心地性	8.5	8.5+	6.5	6.5	6.5	6.5	5.0
	ランフラット耐久性(指数)	131	127	124	121	88	84	100
	転がり抵抗(指数)	91.5	93	95	99.5	95	98.5	100

【0035】(注)

1) ブタジエンゴムBR01：前出

2) 適用部材：第6表に示したゴム組成物を各々適用する。

上記の結果より、本発明における特定性状のポリブタジエン又はスチレン-ブタジエン共重合体のゴム組成物を、サイドウォール部補強層又はビードフィラーに用いてなる空気入りタイヤは、乗心地性、ランフラット耐久性及び転がり抵抗の全ての性能が優れており、特にビニル結合量40以上のポリブタジエンを用いた場合には極めて優れたランフラット耐久性を有することがわかる。また、他の性能を維持しつつ、タイヤを軽量化することが可能となる。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、特定性状の共役ジエン系重合体を配合してなるゴム組成物を、タイヤ用サイドウォール部補強ゴム及び／又はタイヤ用ビードフィラーゴムに用いてなる本発明の空気入りタイヤは、乗心地

性、ランフラット耐久性及び転がり抵抗の全ての性能が優れ、特にランフラット走行において耐久性に優れ、その走行距離を著しく伸ばすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の空気入りタイヤの一例の部分断面図である。

【符号の説明】

- 1 本発明の空気入りタイヤ
- 2 カーカス層
- 2a 折り返しカーカスプライ
- 2b ダウンカーカスプライ
- 3 ベルト層
- 4 ビード部
- 5 ビードフィラー
- 6 サイドウォール部
- 7 ゴム補強層
- 8 トレッド部

【図1】

